

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Deutsche Kl.: 39 b1, 11/20
39 b1, 15/02

Offenlegungsschrift 1543 116

Aktenzeichen: P 15 43 116.0 (K 56264)

Anmeldetag: 29. Mai 1965

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher
Celluloseäther

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Kalle AG, 6202 Wiesbaden-Biebrich

Vertreter:

Als Erfinder benannt: Janocha, Dr. Siegfried, 6200 Wiesbaden-Schierstein;
Macholdt, Dr. Hans, 6202 Wiesbaden-Biebrich

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 7. 1968

ORIGINAL INSPECTED

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.W-eg 25.5.1965 2

2

oder man baut einen fertigen Celluloseäther ab bis zu dem gewünschten Molekulargewicht. Beide Methoden werden angewandt, haben jedoch ihre Schwierigkeiten.

Bei der Herstellung von Alkalicellulose niederen Molekulargewichts sind zum Abbau der Cellulose sehr lange Reaktionszeiten bzw. energische Reaktionsbedingungen erforderlich. Dabei wird die Cellulose besonders intensiv der Einwirkung des Alkalis ausgesetzt, wodurch auch unerwünschte Verfärbungen hervorgerufen werden.

Wesentlicher noch ist der Nachteil, dass nach der Reaktion die Alkalicellulose einen erheblichen Kurzkettenanteil enthält, der bei den folgenden Reinigungsprozessen der daraus hergestellten Celluloseäther mit Wasser bzw. wässrigen Lösungsmittelgemischen stark quillt bzw. völlig ausgewaschen wird. Die zusätzliche Verwendung von Oxydationsmitteln oder zusätzlichen Katalysatoren während des Abbaues haben diese Schwierigkeiten nicht beseitigen können.

Der als zweite mögliche Methode erwähnte Abbau höhermolekularer Celluloseäther zu niedermolekularen niedrigviskosen Celluloseäthern kann durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z.B. Hypochlorit oder Wasserstoffsuperoxyd erfolgen. Werden Celluloseäther, die in heissem Wasser koagulieren, mit Wasserstoffsuperoxyd abgebaut, so verfährt

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

FP-Dr. W-eg

25.5.1965

Dr. Expl.

Beschreibung
zur Anmeldung der
KALLE AKTIENGESellschaft
Wiesbaden-Biebrich
für ein Patent
betreffend

Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser
wasserlöslicher Celluloseäther

Die technologischen Eigenschaften der Celluloseäther hängen stark von der Viskosität ihrer Lösungen ab. Während früher hauptsächlich mittelviskose Celluloseäther, d.h. solche mit mittlerem Molekulargewicht verarbeitet wurden, haben in letzter Zeit auch hoch- und niedrigviskose Celluloseäther zunehmend Bedeutung erlangt.

Niedrigviskose Celluloseäther, die im Vergleich zu mittel- und hochviskosen Celluloseäthern auch ein niedrigeres Molekulargewicht haben, sind grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen herstellbar. Entweder geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und veräthert diese,

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

FP-Dr. W-eg 25.5.1965 3

3

man nach bekannten Verfahren in der Weise, dass man den Celluloseäther dem Oxydationsmittel in einer heissen wässrigen Suspension aussetzt, wobei das Oxydationsmittel in der Flüssigkeit, hauptsächlich Wasser, gelöst ist. Man wendet überschüssiges Oxydationsmittel an und reguliert den Abbau des hochmolekularen Celluloseäthers durch die Einwirkungszeit und die Temperatur des Mediums. Bei der Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels durch Auswaschen des niedrigviskosen Celluloseäthers treten allerdings wieder Materialverluste durch das Herauslösen der kurzkettigen Anteile ein. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass die gewünschte Viskosität lediglich durch Unterbrechung eines fortschreitenden Prozesses erreicht werden kann. Dadurch ist die Steuerung eines gezielten Abbaues schwierig.

Das vorgenannte Verfahren ist zum Abbau heisswasserlöslicher Celluloseäther, wie z.B. der ionischen Carboxymethylcellulose oder der nicht ionischen Hydroxyäthylcellulose, nicht geeignet. Zur Umsetzung dieser Äther sind aber Verfahren bekannt, bei denen dem Wasser zusätzlich Alkohole zur Unlöslichmachung der Celluloseäther zugesetzt werden.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach dem niedrigviskose wasserlösliche Celluloseäther in einem Arbeitsgang und ohne Zusatz weiterer Stoffe durch oxydativen Abbau höherviskoser

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.W-eg

25.5.1965 4

4

Celluloseäther mit Wasserstoffsuperoxyd hergestellt werden können. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen höherviskosen Celluloseäther intensiv mit einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, dass der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1 - 10 Gew.-% beträgt und dass der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet, und dass man das Gemisch dann bei Temperaturen von 100° - 250° C bis zum völligen oder fast völligen Verbrauch des Wasserstoffsuperoxydes trocknet.

Trocknung und Ab_bau sowie Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds können nach dem erfindungsgemässen Verfahren in einem Schritt durchgeführt werden. Das Molekulargewicht und damit die Viskosität nimmt anfangs sehr schnell ab und nähert sich langsam dem Endwert, während der Verlust der Feuchtigkeit und des Wasserstoffsuperoxyds der Viskosität nahezu parallel laufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch die vorgegebene Trocknungstemperatur bestimmt. Bei festgelegten Trocknungsbedingungen hängt der Abbaueffekt von der in den Äther eingearbeiteten Menge Wasserstoffsuperoxyd ab. Nach Beendigung der Reaktion ist der Äther ohne weiteren Reinigungsprozess verwendbar.

909831/1388

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr. W-eg

25.5.1965

5

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich ausgeführt werden. Besonders die kontinuierliche Arbeitsweise lässt sich bequem in den üblichen Produktionsablauf der Herstellung von Celluloseäthern einfügen. Bevorzugt wird in diesem Falle das höhermolekulare Ausgangsmaterial nur bis zu einem Wassergehalt von 20 - 55% abgeschleudert und dann gleich die wässrige Wasserstoffsuperoxydlösung untergemischt. Es wird dabei eine besonders gute Verteilung des Wasserstoffsuperoxyds erzielt.

Als Ausgangsmaterialien können ionische und nicht ionische Celluloseäther dienen, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und die sich von der Methylcellulose herleitenden Mischäther, wie z.B. die Methylhydroxyäthylcellulose oder die Methylhydroxypropylcellulose.

Wie erwähnt, ist es nicht unbedingt erforderlich, den Abbau bis zum vollständigen Wasserstoffsuperoxydverbrauch zu führen. Man braucht die Reaktion nur so weit zu treiben, dass noch ca. 5 % des ursprünglich zugegebenen Wasserstoffsuperoxyds in dem verkaufsfertigen Produkt enthalten sind. Das restliche Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich im Verlauf weniger Tage, ohne dass dabei die Viskosität des Äthers beeinflusst wird.

909831/1368

BAD ORIGINAL

Besonders beim Abbau der Methylcellulose, in gewissem Umfang aber auch beim Abbau der anderen Celluloseäther, entstehen in Nebenreaktionen saure Produkte. Diese mindern den Wert des Endproduktes. Es wurde gefunden, dass es vorteilhaft ist, diese sauren Produkte gleich beim Entstehen zu neutralisieren, indem man das Reaktionsgemisch etwas alkalisch stellt; zweckmässigerweise so, dass das Reaktionsprodukt gerade neutral ist. Der einfachste Weg, das Reaktionsgemisch zu alkalisieren ist, die Wasserstoffsuperoxydlösung mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd zu versetzen. Alkalische Lösung und Wasserstoffsuperoxydlösung können aber auch getrennt angewandt werden. Der pH-Wert der alkalischen Lösung, die auf den höhermolekularen Celluloseäther gebracht wird, soll zwischen 9 und 11 liegen. Wird Natriumcarbonat verwandt, so liegt die anzuwendende Menge erfahrungsgemäss zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Celluloseäther. Grundsätzlich ist es auch möglich, das benötigte Alkali mit dem Celluloseäther einzubringen, indem man bei der Herstellung des Äthers das Alkali nicht völlig auswäscht.

K 1566

7

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FF-Dr. Weg

25.5.1965 7

Das Mischen der Celluloseäther mit der wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösung erfolgt entweder portionsweise in Mischern, Knetern oder kontinuierlich in Drehrohren oder ähnlichen Vorrichtungen. Bevorzugt ist es, das krümelig-feuchte Reaktionsgemisch von Celluloseäther und wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung vor dem Trocknen in Granulatstruktur zu bringen, da diese Struktur bei der Trocknung erhalten bleibt und ein besonders rieselfähiges Produkt ergibt.

Die Trocknung des granulierten Gemisches kann in handelsüblichen Trocknungsanlagen erfolgen. Bevorzugt sind Trommel-trockner mit einer Lufteintritt-Temperatur von etwa 200

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen niedermolekularen und niedrigviskosen Celluloseäther zeigen keine Verfärbung und sind daher hochwertige Handelsprodukte.

Weiterhin sei das erfindungsgemässe Verfahren an Hand der folgenden Beispiele erläutert:

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

FP-Dr. W-eg

25.5.1965 8

8

Beispiel 1:

Jeweils 5 kg Carboxymethylcellulose (CMC) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 27 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 Gew.-% wässrigen Lösungen bei 20° C mit dem Kugelfallviskosimeter, wurden mit 1230 ml wässriger Wasserstoffsperoxydlösung besprüht und dann 30 Min. geknetet.

Die jeweils angewandte Wasserstoffsperoxydmenge ist ebenfalls aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die wasserfreie Carboxymethylcellulose.

Die so hergestellte feuchte Masse wurde zu einem Granulat gemahlen und bei 110° C in einem Taumeltrocknet getrocknet, bis gerade kein Wasserstoffsperoxyd mehr nachgewiesen werden konnte. Die Viskosität der jeweils erhaltenen Produkte zeigt die rechte äussere Spalte der Tabelle an. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen ziemlich genau 90 Minuten.

Tabelle

Lfd.Nr.	Ausgangsviskosität (cP)	H ₂ O ₂ Zugabe Gew.-%	Endvisk. (cP)
1	440	0,3	76
2	440	0,6	41
3	440	1,2	8
4	3350	1,2	112
5	3350	2,4	54
6	3350	10,0	10

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Moth

FP-Dr. W-eg

25.5.1965

9

9

Beispiel 2:

20 kg Methylhydroxyäthylcellulose (MHEC) mit einem Methoxylgehalt von 27 % und einem Hydroxyäthylgehalt von 3 % und einem Wassergehalt von 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, und einer Viskosität von 750 cP, wurden mit 7 Ltr. wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung in einem kontinuierlich arbeitenden Knetzer vereinigt, so dass der Wasserstoffsuperoxydgehalt, bezogen auf die trockene Methylhydroxyäthylcellulose, 1 Gew.-% betrug. Das Produkt wurde feucht zu einem rieselfähigen Granulat gemahlen und kontinuierlich in einem Trommeltrockner getrocknet. Die Verweilzeit darin betrug 30 Minuten und die Eintrittstemperatur der Heissluft 200° C. Die Viskosität der abgebauten Methylhydroxyäthylcellulose betrug 25 cP.

Wurden 7 Ltr. einer nur 0,65 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung angewandt, die Umsetzung aber sonst in gleicher Weise durchgeführt, so zeigte die abgebaute Methylhydroxyäthylcellulose eine Viskosität von 80 cP.

Beispiel 3:

Es wurde Methylcellulose (MC) abgebaut. Die Viskosität der Methylcellulose betrug 10500 cP, der Wassergehalt 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge. Die angewandte Menge Wasserstoffsuperoxyd zeigt die folgende Tabelle, ebenso die Viskosität der abgebauten Methylcellulose.

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen Tag Blatt
FP-Dr. W-eg 25.5.1965 10

10

Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen von Beispiel 2.

Tabelle

Lfd.Nr.	H ₂ O ₂	Zugabe (Gew.%)	Endviskosität (c.P.)
1		0,7	2240
2		1,0	120
3		2,0	40

Beispiel 4:

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in den Beispielen 2 und 3 wurde Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), deren Viskosität 750 cP betrug, und die eine Feuchtigkeit von 45 Gew.-% hatte, mit wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung abgebaut. Die angewandte Menge Wasserstoffsuperoxyd betrug 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz. Das Endprodukt wies eine Viskosität von 18 cP auf.

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

FP-Dr.W-eg 25.5.1965 II

17

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther durch oxydativen Abbau höherviskoser Äther mit Wasserstoffsuperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass man den höherviskosen Celluloseäther intensiv mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, dass der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1 - 10 Gew.-% beträgt, der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet und man das Gemisch dann bei Temperatur von 100 - 250° C bis zum völligen oder fast völligen Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds trocknet.
2. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein höhermolekularer Celluloseäther mit einem Wassergehalt von 20 - 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch durch Mischen

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt


FP-Dr.W-eg 25.5.1965 12

12

des höhermolekularen Celluloseäthers mit einer wässrigen Lösung, die einen pH Wert von 9 bis 11 hat und gegebenenfalls das erforderliche Wasserstoff-superoxyd gelöst enthält, alkalisch stellt.

4. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch aus höhermolekularem Celluloseäther, Wasser, Wasserstoff-superoxyd und gegebenenfalls Alkali oder Alkalicarbonat vor dem Trocknen in Granulatstruktur bringt.
5. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen, Granulieren und Trocknen kontinuierlich nacheinander erfolgt.

KALLE AKTIENGESellschaft

 *Dr. W. Eg*K₁₂

909831/1368

ORIGINAL INSPECTED